

51

Int. Cl. 2:

B 29 C 5-04

12 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 2350763 A1

11

Offenlegungsschrift 23 50 763

21

Aktenzeichen: P 23 50 763.3

22

Anmeldetag: 10. 10. 73

23

Offenlegungstag: 17. 4. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus Polycarbonat durch Rotationsformen

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Fahner, Friedrich, 4150 Krefeld

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

BE 6 81 852
=FR 14 81 637
FR 12 76 131
GB 12 28 745
=CH 4 94 101
=BE 7 18 578
=FR 15 75 169

ORIGINAL INSPECTED

4.75 509 816/557

5/70

PS/GW

509 Leverkusen, Bayerwerk

Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus Polycarbonat durch Rotationsformen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat-Formteilen durch Rotationsformen, dadurch gekennzeichnet, daß nach 15 - 75 % der zur Formgebung erforderlichen Heizzeit die Zufuhr weiterer Wärmeenergie weitgehend unterbunden oder lediglich so viel Wärme zugeführt wird, daß Wärmeverluste durch Abstrahlung kompensiert werden.

Seit Jahren werden pulverförmige Thermoplaste durch Rotationsformen zu Hohlkörpern oder hiervon abzuleitenden Formteilen verarbeitet. In erster Linie handelt es sich hier um Polyäthylen und PVC, also Werkstoffe, die opak oder transluzent sind, so daß Gasblasen, die im Werkstoff der Formteilmwandung eingeschlossen sind, kaum in Erscheinung treten. Nachdem nunmehr seit kurzem auch Polycarbonat als transparenter Werkstoff durch Rotationsformen verarbeitet wird und Formteile hieraus häufig für optische Zwecke, beispielsweise als Lampenabdeckung, Verwendung finden, stellt sich die Forderung nach blasenfreien Formteilen. Darüber hinaus zeigte es sich, daß selbst aus gedeckt pigmentiertem Polycarbonatpulver es außerordentlich schwierig ist, durch Rotationsformen in allen Fällen Formteile mit einer einwandfreien, porenlosen Oberfläche zu erhalten.

- 2 -

Bei der Verarbeitung von Polycarbonatpulver durch Rotationsformen muß davon ausgegangen werden, daß hier ein praktisch druckloser Formgebungsprozeß abläuft. Die Schmelzviskosität eines Polycarbonats mittleren Molekulargewichts ist jedoch so groß, daß praktisch keine nennenswerten Relativbewegungen der Polycarbonatschmelze im Werkzeug zur Werkzeugwand erfolgen. Um dennoch Polycarbonat unter vertretbaren Bedingungen verarbeiten zu können, ist es erforderlich, die Verarbeitungstemperaturen bis dicht an die Zersetzungstemperatur der zu formenden Polycarbonatmasse anzuheben. Besonders ungünstige Verhältnisse ergeben sich dann, wenn die kritische Temperatur der zu formenden Polycarbonatmasse durch Pigmente oder andere Additive, wie beispielsweise UV-Absorber, erniedrigt ist.

Es ist eine feststehende und nicht vermeidbare Eigenheit des Verfahrens, daß in der ersten Phase des Prozesses Luftblasen von den einzelnen Pulverpartikeln eingeschlossen werden. Die Dauer der Temperaturbelastung muß daher soweit ausgedehnt werden, daß diese eingeschlossene Luft allein durch den Auftrieb der Bläschen zur freien Oberfläche hin (Innenseite) entweichen kann. Mit zunehmender Heizzeit steigt jedoch auch die Gefahr einer örtlichen Überhitzung, insbesondere an der Grenzfläche zwischen Werkzeugwand und Formteilwandung, und somit auch einer beginnenden Zersetzung des Materials. Dies führt jedoch nicht nur zu Formteilen minderer mechanischer Festigkeit, sondern auch zu Farbtonänderungen, wie Vergilbung, und einer erneuten Blasen- bzw. Porenbildung an der Oberfläche.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde bereits vorgeschlagen, während der Heizphase des Rotationsprozesses einen Unterdruck im Werkzeug zu erzeugen und so das Entweichen der eingeschlossenen Luft zu beschleunigen, wodurch wiederum die Heizzeit verkürzt werden konnte. Diese Verfahrensweise hat mehrere entscheidende Nachteile:

- 3 -

1. Die Werkzeuge müssen so stabil gebaut werden, daß sie dem Unterdruck standhalten, was bei großvolumigen und insbesondere kompliziert gestalteten Formteilen äußerst problematisch, in einzelnen Fällen auch praktisch undurchführbar ist.
2. Die Werkzeuge müssen entlang der Trennebene absolut vakuumdicht sein, da ansonsten durch Einsaugen von Luft Poren entlang der Formteiltrennebene entstehen.
3. Die Maßnahmen erfordern einen erheblichen technischen Aufwand, da das Werkzeug während des Evakuierens biaxial rotiert. Darüber hinaus ist diese Verfahrenstechnik lediglich solchen Verarbeitungsmaschinen vorbehalten, die mit flüssigkeitsbeheizten Doppelwandwerkzeugen arbeiten. Bei den vielfach verwendeten luftbeheizten Anlagen ist dies nicht möglich, da die zur Verfügung stehenden Dichtungsmaterialien im allgemeinen den auftretenden hohen Temperaturbelastungen auf die Dauer nicht standhalten.

Die vorstehend beschriebenen Nachteile lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren vermeiden. Insbesondere ermöglicht dieses Verfahren die Verarbeitung UV-stabilisierten transparenten Polycarbonats zu optisch einandfreien Formteilen und darüber hinaus auch die Verarbeitung gedeckt pigmentierten Materials zu Formteilen mit geschlossener, porenfreier Oberfläche.

Es wurde überraschend gefunden, daß zur Formgebung nur ein Bruchteil der üblicherweise verwendeten Heizenergie erforderlich ist und einwandfreie Formteile dann erhalten werden, wenn nach Ablauf von 15 - 75 %, vorzugsweise 25 - 50 %, der gesamten Heizzeit die weitere Wärmezufuhr unterbleibt und lediglich Wärmeverluste durch Abstrahlung weitgehend kompensiert werden. Die Unterbrechung der Wärmezufuhr während der Heizzeit beim Rotations-

formen erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dadurch, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Wärmeübertragungsmediums praktisch Null wird, d. h. der Wärmeübergang vom Heizmedium zum Werkzeug praktisch abgebrochen wird. Die Gesamtheizzeit wird hierbei jedoch nicht verlängert.

Dieses Ergebnis war insofern überraschend und nicht vorhersehbar, als in der Regel zur Vermeidung von Blasen in Formteilen beispielsweise aus unmodifizierten transparenten Polycarbonaten oder aus Polymeren von Celluloseestern die Heizzeit bei konstanter Temperatur verlängert wurde und hiermit vielfach Erfolge erzielt werden konnten. Es war vielmehr zu erwarten, daß die eingeschlossenen Luftblasen nicht quantitativ entweichen können und Formteile mit welliger Innenfläche aufgrund zu geringer Energiezufuhr entstehen. Beispielsweise ist aus der Literatur bekannt, daß bei Erniedrigung der Verarbeitungstemperatur die Heizzeit wesentlich verlängert werden muß.

In der Praxis richten sich die Maßnahmen zur Unterbrechung der Wärmeübertragung nach den jeweils verwendeten Maschinentypen. Bei luftbeheizten Rotationsanlagen wird entweder das Gebläse, das der Heißluft in der Regel eine Geschwindigkeit von 1 - 15 m/sec verleiht, abgestellt, oder, wenn entsprechende Einrichtungen an der Maschine vorhanden sind, wird der Luftzutritt zum Rotationsraum abgesperrt und die Heißluft im Kreislauf unter Ausschluß der Rotationskammer umgewälzt. Bei flüssigkeitsbeheizten Anlagen müssen entweder die Pumpen für die Zufuhr des Wärmeträgermediums zum Werkzeug abgestellt werden, oder das Öl nach Betätigung elektromagnetischer Absperrventile im Kreislauf über den Wärmeaustauscher unter Ausschluß des Rotationswerkzeuges gefahren werden. Bei beiden Maschinentypen kann durch Anbringung entsprechender Zeitrelais ein automatischer Fertigungsablauf sichergestellt werden. Das Verfahren hat insbesondere bei luftbeheizten Anlagen noch den Vorteil einer erheblichen Einsparung an Wärmeenergie.

Hochmolekulare, thermoplastische Polycarbonate von Bis-hydroxyverbindungen im Sinne der Erfindung sind die bekannten Polycarbonate, die aus zweiwertigen Phenolen wie Resorcin, Hydrochinon, Dihydroxydiphenylen und insbesondere Bis-(hydroxy-phenyl)-alkanen, halogenierten Bis-(hydroxyphenyl)-alkanen, wie 4,4'-Dihydroxy-3,5, 3',5'-tetrachlordiphenylpropan oder 4,4'-Dihydroxy-3,5, 3',5'-tetrabromdiphenylpropan, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkanen, -sulfonen, -sulfoxyden, -äthern oder -sulfiden, ggf. im Gemisch mit Glykolen, mit Derivaten der Kohlensäure, beispielsweise ihren Diestern oder Dihalogeniden, ggf. unter Mitverwendung untergeordneter Mengen von Dicarbonsäuren oder deren für eine Esterbildung geeigneten Derivaten, hergestellt sind und die ein mittleres Molekulargewicht von mindestens etwa 10 000, vorzugsweise von zwischen etwa 25 000 und etwa 200 000 besitzen. Sie können mit handelsüblichen Additiven, wie UV-Absorbieren, Thermostabilisatoren, Pigmenten, Farbstoffen, Flammschutzmitteln und/oder Entformungsmitteln, versetzt sein.

Die Verarbeitungstemperaturen liegen je nach Maschinentyp zwischen 280 - 400 °C, bei luftbeheizten Anlagen vorzugsweise zwischen 320 und 380 °C (Temperatur des Wärmeübertragungsmediums). Die Heizzeiten sind abhängig vom Werkzeug, Maschinentyp und Wanddicke des Formteils, sie betragen im allgemeinen 6 - 30 Min.

Unter Rotationsformen im Sinne der Erfindung ist eine Verfahrenstechnik zu verstehen, wie sie beispielsweise in der VDI-Richtlinie 2018 prinzipiell beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren sei an nachfolgenden Beispielen nochmals näher erläutert:

Beispiel 1

Es werden jeweils 150 g eines Polycarbonates aus Bisphenol A und Phosgen der rel. Lösungsviskosität von 1,28, gemessen in einer 0,5%igen Lösung in Methylenchlorid, das zur Verbesserung der Witterungsbeständigkeit 0,4 % eines Benzilidin-Malonsäurediäthylester als UV-Absorber enthält, zur Herstellung von Kugeln mit einem Durchmesser von 110 mm eingesetzt. Das Material liegt in Pulverform bei einer mittleren Korngröße von 450μ vor. Als Maschine steht eine luftbeheizte Rotationsanlage vom Typ Thermovox G 1 zur Verfügung; das Werkzeug ist aus Stahlblech von 1 mm Dicke gefertigt.

Das auf 100 °C vorgewärmte Werkzeug wird mit dem getrockneten auf 115 °C erwärmten Polycarbonatpulver gefüllt und verschlossen, danach Rotationsvorrichtung mit Werkzeug in den Rotationsofen eingefahren und das Werkzeug in biaxiale Rotation versetzt. Als Wärmeträgermedium wird Heißluft von 380 °C bei einer Luftgeschwindigkeit von 3 m/sec verwendet; die Gesamtheizzeit wird mit 20 Min festgelegt. Nach 7,5 Min wird das Gebläse abgestellt und somit die weitere Energiezufuhr unterbrochen; die verbleibenden 12,5 Min der Heizzeit wird in der Heizkammer weiter rotiert. In dieser Zeit sinkt die Lufttemperatur im Ofen auf 365 °C. Hieran schließt sich ein Kühlprozeß in der Weise an, daß zuerst 3 Min mit kalter Luft, dann 1 Min mit einem Wassernebel und anschließend wieder 1 Min mit kalter Luft gekühlt wird.

Nach dem Öffnen des Werkzeuges wird ein transparentes, völlig blasenfreies Formteil entnommen. Die durchschnittliche Wanddicke beträgt 2,5 mm.

Beispiel 2

Werkzeug und Rotationseinrichtung entsprechen Beispiel 1. Es werden 150 g eines mit 1,5 % Titandioxid Typ Rutil pigmentierten Polycarbonats aus Bisphenol A und Phosgen eingesetzt. Das Material liegt wie in Beispiel 1 in Pulverform mit einer durchschnittlichen Korngröße von 450, μ vor; die rel. Lösungsviskosität beträgt 1,28. Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß die Heißlufttemperatur 350 °C beträgt, die Gesamtheizzeit wird auf 20 Min festgelegt.

5 Min nach Beginn des Heizprozesses wird das Gebläse abgestellt und das Werkzeug die verbleibenden 15 Min im Ofen weiter rotiert, wobei die Temperatur auf 340 °C abfällt. Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Kühlvorgang wird das Werkzeug geöffnet und ein weiß pigmentiertes Formteil, mit geschlossener, porenfreier Oberfläche, entnommen.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Es wird in einem Zweifach-Werkzeug gearbeitet, wobei jede Form in der in Beispiel 1 dargestellten Weise ausgebildet ist. Das eine Werkzeug wird mit dem in Beispiel 1 beschriebenen UV-stabilisierten Polycarbonatpulver, das andere mit dem in Beispiel 2 genannten pigmentierten Polycarbonatpulver beschickt. Die Ofentemperatur beträgt 350 °C, die Heizzeit 20 Min. Im Gegensatz zu Beispiel 1 und 2 wird die Wärmezufuhr während der gesamten Heizzeit aufrecht erhalten.

Nach Durchführung des in Beispiel 1 beschriebenen Kühlvorganges werden den Werkzeugen die entsprechenden Formteile entnommen. Die Kugel aus UV-stabilisiertem transparentem Polycarbonat weist

- 8 -

eine große Zahl von Blasen mit einem Durchmesser von 0,5 - 2 mm auf, die gleichmäßig im Formteil verteilt sind. Das Formteil aus pigmentiertem Material ist an der Oberfläche stark porig; der Porendurchmesser beträgt 0,5 - 1 mm. Die Poren sind in der Oberfläche besonders stark angereichert, es werden durchschnittlich 20 - 25 Poren pro cm^2 gezählt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat-Formteilen durch Rotationsformen, dadurch gekennzeichnet, daß nach 15 - 75 % der zur Formgebung erforderlichen Heizzeit die Zufuhr weiterer Wärmeenergie weitgehend unterbunden bzw. nur so viel Wärme zugeführt wird, daß Wärmeverluste durch Abstrahlung weitgehend kompensiert werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach 25 % bis 50 % der zur Formgebung erforderlichen Heizzeit die Zufuhr weiterer Wärmeenergie weitgehend unterbunden bzw. nur so viel Wärme zugeführt wird, daß Wärmeverluste durch Abstrahlung weitgehend kompensiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Unterbrechung der Wärmezufuhr die Strömungsgeschwindigkeit des Wärmeübertragungsmediums so weit reduziert wird, daß eine Wärmeübertragung durch Konvektion praktisch nicht mehr stattfindet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Rotationsformmassen Polycarbonatpulver verwendet werden, die Pigmente, Farbstoffe, UV-Absorber, Thermosensibilisatoren, Entformungsmittel und/oder Flammschutzmittel enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verarbeitung mittels luftbeheizter Rotationsanlagen erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verarbeitung auf flüssigkeitsbeheizten Rotationsanlagen erfolgt.